

FUEL CELL AND IMPROVED VERSION OF OXYGEN ELECTRODE USED FOR SAME

Patent Number: JP2002198057
Publication date: 2002-07-12
Inventor(s): WAKAYAMA NOBUKO; OKADA TATSUHIRO
Applicant(s): NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY;;
WAKAYAMA NOBUKO
Requested
Patent: ☒ JP2002198057
Application
Number: JP20010151574 20010521
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxygen electrode which can effectively process oxygen electrode reaction with a little catalyst without applying pressure on oxygen gas or air and a fuel cell as well as a fuel cell system using it.
SOLUTION: A plurality of permanent magnet materials (8) are arranged in dispersion in an electrode to make up the oxygen electrode (12) for the fuel cell, which is used for the fuel cell and the fuel cell system.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-198057
(P2002-198057A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁷ (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B 5 H 0 1 8
	4/88	4/88	Z 5 H 0 2 6
	8/02	8/02	K
			Z
			E
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-151574(P2001-151574)
 (22) 出願日 平成13年5月21日 (2001.5.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-152039(P2000-152039)
 (32) 優先日 平成12年5月23日 (2000.5.23)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (71) 出願人 591200737
 若山 信子
 茨城県つくば市吾妻3丁目19番地931棟2号
 (72) 発明者 若山 信子
 茨城県つくば市吾妻3丁目19番地 931棟2号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

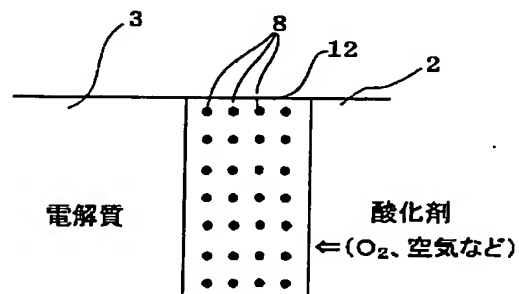
(54) 【発明の名称】 燃料電池とそれに用いる改良型酸素電極

(57) 【要約】

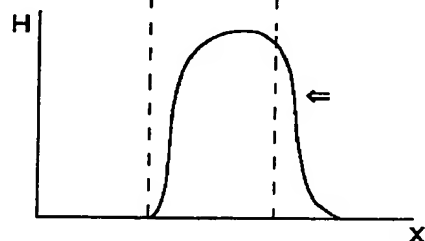
【課題】 少量の触媒で且つ酸素ガスや空気を加圧することなく酸素電極反応を効率よく進行させる酸素電極とそれを用いた燃料電池、燃料電池システムを提供する。

【解決手段】 電極中に、複数個の永久磁石材(8)を分散、配置した燃料電池用酸素電極(12)、並びに該酸素電極(12)を用いた燃料電池及び燃料電池システム。

(イ)



(ロ)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素電極中に、複数の永久磁石材を分散、配置して電池を形成したことを特徴とする燃料電池システム。

【請求項2】 酸素電極中に、複数の永久磁石材を分散、配置したことを特徴とする燃料電池。

【請求項3】 電極中に、複数の永久磁石材を分散、配置したことを特徴とする燃料電池用酸素電極。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において永久磁石材が、永久磁石の表面を、化学的に安定で磁力線をとす物質で覆い、その表面に触媒やカーボン粒子などを担持したものであることを特徴とする酸素電極。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項において永久磁石材が、永久磁石の表面を、化学的に安定で磁力線をとす物質、触媒およびカーボン粒子を含む混合物で覆ったものであることを特徴とする酸素電極。

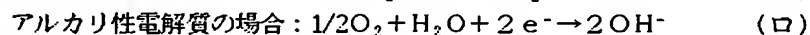
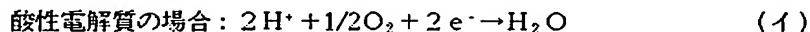
【請求項6】 複数の表面を化学的に安定で磁力線をとす物質で覆った永久磁石粒子、複数の触媒粒子およびカーボン粒子などを分散、配置してなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の酸素電極。

【請求項7】 酸素電極中に分散、配置される永久磁石の磁化の方向を一様にすることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の酸素電極。

【請求項8】 永久磁石粒子を網状の常磁性又は強磁性物質の線材に固定した後に、酸素電極内に組み込み固定して複数の永久磁石材を分散、配置することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の酸素電極の製造方法。

【請求項9】 未磁化の永久磁石粒子を酸素電極内に分散配置するように組み込んで燃料電池のセルを作製し、セルごと磁化して複数の永久磁石材を分散、配置する

式(1)



【0003】この反応において、燃料電池の実用化、特に低温型の燃料電池の実用化に際して大きな障害となっているのは以下の2点である。

(イ) 酸素電極として活性炭、グラファイトなどの炭素系の多孔質焼結体などが使用されているが、酸素電極における酸素の還元反応〔式(1)〕〔以下、酸素電極反応という〕の反応速度が遅いため、白金などの触媒を用いてこの電極反応を促進しなければ、酸素電極としてよい特性が得られない。しかし白金触媒は高価なため、どうしても燃料電池のコストが高くなること。

(ロ) 酸素ガスが前記の電極構成材および反応性生物である水などをとおって電解質側へ拡散する速度や電解質中に溶解・拡散する速度が小さいこと。したがって、酸素ガスの輸送速度をあげるため、空気や酸素ガスを加圧する必要があり、装置が複雑且つ大きくなり、操作も単純ではない。

ことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の酸素電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池の酸素電極もしくは空気電極の性能をあげた燃料電池システムおよび燃料電池に関するもので、さらには、それに用いる電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池発電は、環境に及ぼす影響が極めて小さくクリーンな発電システムとして期待が高まっており、その技術のさらなる発展とその広範囲な実用化が望まれている。図1は一般的な水素酸素燃料電池の原理図である。空気を利用する空気電極でも原理は酸素電極と同じであるから、この明細書では「酸素電極」という用語は、空気電極をも包含する意味するものとして説明する。酸素電極1は、多孔性の電子伝導体（多孔性板材）で構成され、片側から酸素ガス、空気などの酸化剤2を導入し、反対側を電解質3に接触させる。このとき、酸素ガスは多孔性板中を電解質側へ拡散し、同じくしみこんできた電解質と多孔性板中のある場所で接触する。一方、燃料電池の水素電極4は多孔性構成材より形成され、その水素電極4の一方の側に燃料としての水素ガス5が導入され、水素電極の他方の側は電解質3に接している。水素ガス5は水素電極4を透過して水素イオンとなり電解質中に拡散する。図2は酸素電極内における触媒による酸素電極反応の拡大模式図である。この場合、電子伝導体である多孔性の電極構成材上、例えばカーボン粒子6において、電解質3および酸化剤（酸素ガス）2が共存する場所で、触媒7により、次のような酸素ガスが関与する反応が進行する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑み、燃料電池の酸素電極反応が少量の触媒でも効率よく進行し、酸素ガスや空気を加圧する必要がなく、かつ、コンパクトで廉価な燃料電池システム、燃料電池およびそれに用いる酸素電極を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは白金触媒による酸素電極反応を促進し、かつ酸素ガスの輸送を促進する手段について鋭意研究を重ねた結果、酸素ガスや空気気泡は強力な磁石にひきつけられること、触媒近傍の磁場強度を強くした場合、酸素ガスが関与する触媒反応が促進されることを見だし、ネオジウム-鉄-ホウ素系、サマリウム-コバルト系、フェライト系など強力な永久磁石粒子の表面に直接触媒を固定したり、永久磁石

粒子を化学的に安定で磁力線を通す物質で覆って更にその表面に触媒を付着させたものを、多孔性の酸素電極中に複数個、分散、配置すると、酸素電極反応を効率よく行うことが可能なことに着目し、本発明をなすに至った。すなわち本発明は、(1) 酸素電極中に、複数個の永久磁石材を分散、配置して電池を形成したことを特徴とする燃料電池システム、(2) 酸素電極中に、複数個の永久磁石材を分散、配置したことを特徴とする燃料電池、(3) 電極中に、複数個の永久磁石材を分散、配置したことを特徴とする燃料電池用酸素電極、(4)

(1)～(3) 項のいずれか1項において永久磁石材が、永久磁石の表面を、化学的に安定で磁力線をとおす物質で覆い、その表面に触媒やカーボン粒子などを担持したものであることを特徴とする酸素電極、(5)

(1)～(3) 項のいずれか1項において永久磁石材が、永久磁石の表面を、化学的に安定で磁力線をとおす物質、触媒およびカーボン粒子を含む混合物で覆ったものであることを特徴とする酸素電極、(6) 複数個の表面を化学的に安定で磁力線をとおす物質で覆った永久磁石粒子、複数個の触媒粒子およびカーボン粒子などを分散、配置してなることを特徴とする(1)～(3) 項のいずれか1項に記載の酸素電極、(7) 酸素電極中に分散、配置される永久磁石の磁化の方向を一様にすることを特徴とする(1)～(6) 項のいずれか1項に記載の酸素電極、(8) 永久磁石粒子を網状の常磁性又は強磁性物質の線材に固定した後に、酸素電極内に組み込み固定して複数個の永久磁石材を分散、配置することを特徴とする(1)～(7) 項のいずれか1項に記載の酸素電極の製造方法、及び(9) 未磁化の永久磁石粒子を酸素電極内に分散配置するように組み込んで燃料電池のセルを作製し、セルごと磁化して複数個の永久磁石材を分散、配置することを特徴とする(1)～(8) 項のいずれか1項に記載の酸素電極の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の酸素電極内に配置する永久磁石材の好ましい態様は、永久磁石および触媒、並びに必要なに応じて永久磁石を被覆し触媒を保持する被覆相を有してなる。図3(イ)は本発明に用いられる永久磁石材8の好ましい一実施態様の説明図である。永久磁石粒子9の表面を化学的に安定な物質10で覆い、その表面に白金粒子などの触媒11を担持させた例である。本発明においては、永久磁石材の近傍に急峻な「勾配磁場」が発生する。本発明の永久磁石材によって発生する「勾配磁場」とは、磁場強度(H)の分布が、永久磁石材から離れるにつれ減少していく関係を有する磁場をいう。図3(ロ)にはこの永久磁石材近傍の磁場強度分布を示す。同図でyは永久磁石粒子9表面からの距離である。永久磁石材8の表面に存在する触媒11の界面近傍に、特に急峻な勾配磁場を発生させることができる。永

久磁石の材料としては、特に制限するものではないが、具体的にはネオジウム-鉄-ホウ素磁石のほか、サマリウム-コバルト磁石、フェライト磁石などを挙げることができる。永久磁石粒子9の磁力、サイズ、形状にもよるが、「磁場勾配」(dH/dy)が 0.1 T/cm 以上の磁場を発生させることができる。

【0007】本発明において、用いる永久磁石が、電極反応の環境において安定な場合には、永久磁石の表面に直接、触媒を付着させ、本発明の永久磁石材とすることができる。また永久磁石自体が使用環境で化学的に変化しやすい場合には、磁力線を通し、かつ化学的に安定な物質で永久磁石表面を覆って保護することが好ましい。磁石表面を被覆、保護する物質10は、例えばプラスチックやセラミックス、ガラス、ポリマーや無機化合物、カーボン、グラファイトなどが挙げられる。これらは電気伝導性であることが望ましい。被覆層の厚さも適宜設定されるが、できるだけ被覆層が薄いほうが急峻な勾配磁場が得られ、好ましくは $0.001\sim 0.1\text{ mm}$ とする。永久磁石粒子9のサイズも適宜設定されるが、好ましくは $0.001\sim 1\text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.01\sim 0.1\text{ mm}$ である。本発明に用いられる永久磁石材8の第一の態様は、前述の図3に示す永久磁石粒子表面に上記被覆層を形成したのち、触媒を被覆層表面に付着、固定させたものである。本発明に用いられる永久磁石材8の第二の実施態様は、図示しないが、触媒を混合した被覆層形成物質で磁石表面をおおい、触媒を永久磁石材表面に保持(保護)したものである。さらに別の形態として、永久磁石粒子表面に化学的に安定な被膜層を形成させたものである。この場合、触媒は永久磁石材8とは独立に、その近傍に配置される。

【0008】本発明では、燃料電池の酸素電極、例えば多孔性のカーボン粒子中に、これらの永久磁石材8を分散配置する。図4(イ)は酸素電極12中に永久磁石材を分散配置した説明図である。これら各々の永久磁石材8の磁石粒子の磁化の方向は、磁石間の相互作用などを考慮し、電極全体として一様であることが望ましい。これら磁化の方向を一様にするためには、未磁化の永久磁石粒子を用いて磁石材を製造し、電極材中に分散配置した後、電磁石中などで磁化すればよい。磁化の方向は、図1の説明図で正負の電極をむすぶ線に平行であるか、または傾斜方向、垂直方向など適宜選択するものであるが、どちらかといえば平行の方向が望ましい。

【0009】次にこのような勾配磁場発生下での酸素の挙動について説明する。燃料電池の酸素電極では、図1に示すように酸素ガスが多孔性の電極構成材中を移動し、反対側からきた電解質と電極構成材と触媒が共存する領域で接触し反応が進行する。酸素ガスの輸送時の形態は気体塊、水や電解質中の微小気泡、水や電解質中への分子状溶存など考えられるが、電解質中の分子状溶存酸素量は数mM程度と極めて微量である。電極内で、複

数個の永久磁石材が存在する近傍では、図4（ロ）に示すように全体として強い磁場が存在し、特に触媒が存在する永久磁石材の表面近傍で磁場強度が強くなる。この場合、位置座標により磁場強度が変化する勾配磁場下で

$$F = \mu_0 \chi H (dH/dX) = (\chi \mu_0) B (dB/dX) \quad \text{式(2)}$$

ここで、 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ 、磁束密度(B)は $B = \mu_0 H$ である。SI単位系では厳密には、磁場強度(H)の単位は A/m であり、磁束密度(B)の単位は T であるが、本発明では通常使用されるように磁束密度の単位 T を使用する。

【0010】酸素電極反応に参与する酸素ガスは常磁性で、その体積磁化率は正で大きく $(+1.9 \times 10^{-6})$ 、強い力で磁石に引き付けられる性質がある。本発明では図4で矢印で示すように酸素ガスや空気は式(2)の磁気引力で磁場強度が増加する方向、即ち電極内部に移動し、更に電極内で磁場が最強となる触媒近傍に引き寄せられる。また電解質中に酸素ガスが気泡として存在する場合、気泡には次式であらわされる磁気浮力が作用する。

$$F = \mu_0 (\chi_{O_2} - \chi_1) H (dH/dX) V \quad \text{式(3)}$$

$$= \{ (\chi_{O_2} - \chi_1) / \mu_0 \} B (dB/dX) V$$

ここで、Vは気泡の体積である。

【0011】酸素ガスの体積磁化率 χ_{O_2} ($+1.9 \times 10^{-6}$)、水および電解質の体積磁化率 χ_1 を純水と同等と見積もれば 9.0×10^{-6} で、気泡が磁場に引きつけられるように、図4で矢印方向に磁気浮力は作用する。更に、気泡は磁場が最強となる触媒近傍へ引き寄せられる。永久磁石の近傍の勾配磁場 $\mu_0^2 H (dH/dX) = B (dB/dX)$ の値が $31 \text{ T}^2/\text{m}$ の場合、酸素ガスに作用する磁気浮力は式(3)から 269 N/m^3 と見積もられる。このように酸素電極中に永久磁石材を配置すると、磁気力で酸素ガスや酸素ガス気泡の触媒界面への輸送をも促進し、現状では酸素ガスが電解質側へ拡散する速度や水や電解質に溶解する速度が小さいので、酸素ガスの輸送速度をあげるため空気や酸素ガスを加圧する必要があるという問題点の解決につながる。図5は第一態様の永久磁石材を分散配置した好ましい例の部分的な説明図である。図2の従来例と異なる点は、永久磁石材または永久磁石粒子を配置したことである。電極構成材は、従来法とおなじくポーラスな電気良導体で構成されており、式(1)の酸素電極反応に参与する物質や反応生成物がその中を移動できるものである。本発明の永久磁石材を分散、配置させるべき多孔性の酸素電極自体は公知であり、その作成法は、周知の多孔性の電極に触媒等を分散配置する常法に従って行うことができる。この酸素電極における永久磁石材の含有量は特に制限するものではないが、好ましくは1~80質量%、より好ましくは10~75質量%である。この酸素電極において、分散させた永久磁石材を多孔質構成材中にどのように分散、配置させてもよいが、多孔質部の孔部の内壁に、永久磁石材の一部を露出させるようにするのが好ましい。

【0012】

【実施例】つぎに本発明の実施例を図面を参照してさらに詳細に説明する。

実施例1

図4（イ）に示すように永久磁石材8を複数個、酸素電

極12内に分散配置した。永久磁石材としては図3（イ）に示す態様のもの（より好ましい組合せは、例えば永久磁石粒子の平均粒径 $50 \mu\text{m}$ 、永久磁石材の平均粒径 $60 \mu\text{m}$ 、担持触媒白金粒子 10 mg / 永久磁石材 1 g である）を用いる。図4（イ）の酸素電極中、永久磁石材の含有量は30質量%とする。このような微小永久磁石粒子近傍の磁場強度分布は直接測定が困難であるため、次のモデルについて数値計算を行なった。図6（イ）は円柱状の永久磁石13（ $\phi 2 \times 2 \text{ mm}$ ）が2個、5 mm離れて存在する場合の磁場強度分布の計算結果である。磁化の方向は各々の軸の方向で、図で矢印で示す。磁石近傍の白い部分が2.5 mT以上の領域である。図6（ロ）に $y = 0, 2.5, 5 \text{ mm}$ における磁場強度分布を示す。 $y = 2.5 \text{ mm}$ の場合、 $x < 1 \text{ mm}$ は永久磁石のため、計算結果はない。これらから、永久磁石粒子近傍で急峻な勾配磁場が発生していることがわかる。永久磁石の近傍で磁場強度が急激に増加し、 $\mu_0^2 H (dH/dX)$ の値が $31 \text{ T}^2/\text{m}$ の勾配磁場が発生し、酸素ガスに作用する磁気引力は式(2)から 47 N/m^3 と見積もられる。このように磁石粒子の磁化の方向を一定にした場合、相互作用で磁場強度が増加することが明らかである。図4に示すような複数個の永久磁石材が存在する領域では全体として強い磁場が存在し、特に触媒が存在する永久磁石材の表面近傍で磁場強度が増加することが分かる。

【0013】実施例2

図5に永久磁石材として前記の第一態様のものを用いた実施例を示す。図5は、酸素電極内の酸素電極反応に、永久磁石材を利用した際の模式説明図である。酸素電極反応に参与する酸素ガスは常磁性で、その体積磁化率は正で大きく $(+1.9 \times 10^{-6})$ 、強い力で磁石に引き付けられる性質がある。一方、反応生成物である水は反磁性で、その体積磁化率は負のため磁石に反発する。同図は、電極の約15質量%に相当する永久磁石材を電極内に分散配置した場合の、永久磁石材1個の機能に関する説明図である。図3、図6の説明図でも明らかなよう

に触媒界面に近づくにつれ磁場強度が増加し、急峻な勾配磁場が存在した。そのため、磁気力で酸素ガスは触媒界面に引き付けられ、反対に反応生成物の水は排除され、磁気力による物質輸送で触媒上での酸素電極反応は効率よく進行する。常温下でこのように酸素電極反応に関与する物質移動を磁気力で制御し、促進することができ、

【0014】実施例3

図1の燃料電池システムにおける酸素電極を模擬するため、0.1N硫酸溶液中に飽和溶存させた酸素ガスの平滑白金上における酸素電極反応、即ち $\frac{1}{2}O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の反応に対する磁場の効果を試験した。この実験では白金フィルムは0.56Tの永久磁石上に設置され、急峻な勾配磁場下にある。その結果を図7(イ)に示した。縦軸は反応によって白金に流れる電流密度、横軸は反応の駆動力である電位（銀・塩化銀参照電極を基準）を示す。図の曲線において、左下側に酸素の還元に基づく電流がみられるが、その大きさは0.56T磁場の印加によって増大（マイナス方向に）しており、酸素電極反応の促進効果が現れている。温度25℃で、0.1N硫酸溶液中における酸素の溶存濃度はわずかに1.5mMであり、しかも分子状に溶解した酸素を白金電極に引き寄せる力は小さいことを考慮しなければならぬが、それでも大きな促進効果が見られる。特に0.1N硫酸溶液中に酸素ガスの供給を止めた状態での測定（図7の(イ)）では供給しながらの状態での測定結果よりも大きな促進効果が見られた。これは、酸素ガスの供給を止めた状態では溶液の対流による供給がない状態なので、磁場の効果がより顕著に現れたものとみられる。燃料電池においては、酸素がガス状態で供給され、本実験で用いた白金触媒を覆う電解質層の厚さが1μm以下の薄い層になるので、磁場によって酸素ガスが白金触媒粒子に引き寄せられる効果は本実験におけるより更に加速されることが容易に予測できる。

【0015】次に電極として、平滑白金の代わりに実際の燃料電池に用いられる白金担持カーボンを固定した板状多孔性電極において、0.1N硫酸溶液中での酸素電極反応に対する磁場の効果を試験した。電極は0.18Tの永久磁石上に設置された。使用した電極は白金担持カーボンペーパー（Electro Chem 社、20質量% Pt/C Vulcan XC-72、白金担持量1mg/cm²、厚さ0.25mm）であり、これに1.3mg/cm²のナフィオン電解質膜を被覆した。結果を図7(イ)に示す。磁場のない場合は、溶存酸素の供給不足により電位200mV付近から還元電流が限界状態になっているのに対し、磁場存在下では還元電流が増大（マイナス方向に下がって）しており、磁場による酸素電極反応の促進効果が見られる。

【0016】実施例4

本発明の好ましい実施態様では図4(イ)に示すように、永久磁石材8を複数個、酸素電極12内に分散配置する。その一例として、図8に示すような網状の常磁性または強磁性物質の線材14（ステンレス430など）に未磁化の永久磁石粒子9を接着剤などの手段で固定し、さらに必要な場合は、まわりを化学的に安定で磁気をおさる物質で被覆する。被覆物質は炭素蒸着膜など、電気伝導性が高い物質であることが望ましい。その後、この永久磁石材システム15（一部拡大図で示した）を図4の永久磁石材8に代えて酸素電極12内に組み込み磁化する。または永久磁石材システム15を酸素電極内に組み込み燃料電池のセルを作製後、セルごと磁化することもできる。このように永久磁石材システム15の全体を磁化した場合、永久磁石粒子9は線材14に磁気吸引で固定されるため、振動に対して堅牢になり、凝集の可能性が減少する。また線材14も磁化されるため、独立して個々の永久磁石材8が存在する場合に比べ酸素ガスの吸引効果が増幅されるという相乗効果もある。この実施例では、粒径の小さい永久磁石粒子9を均等に分散することができ、電解液の通過が妨げられないという長所もある。この実施例では、触媒粒子は永久磁石材システム15表面に付着させるか、または独立にその近傍に配置する。

【0017】実施例5

図1の燃料電池システムにおいて、酸素電極1内に、永久磁石材8を複数個分散配置した高分子型燃料電池を作製して、単セルで燃料電池の性能に対する磁場の効果を試験した。電解質膜と電極の接合体（以下、「MEA」という）の構成を図9に示す。MEA21は、高分子電解質膜16、燃料電極側拡散層17、酸素電極側拡散層18、燃料電極側触媒層19、および酸素電極側触媒層20からなる。高分子電解質膜16は全フッ素型スルホン酸系ポリマー電解質であるナフィオン117（商品名）からなり、燃料電極側拡散層17及び酸素電極側拡散層18は多孔性カーボクロスからなり、燃料電極側触媒層19は白金/カーボンからなり、酸素電極側触媒層20は白金/カーボン+磁石源微粒子からなる。ここで、磁石源微粒子とは、磁化することにより永久磁石となる粒子をいう。この実験では、図3(イ)に示す永久磁石材8としては、磁石源微粒子としてフェライトを使用し、その表面をポリイミドで被覆した。酸素電極側触媒層20は白金/カーボンとフェライト（粒径75μm以下）を混合してカーボクロス上に塗布し、ホットプレスにより電解質膜16に固定した。MEA21の仕組を表1に示す。

【0018】

【表1】

表1 触媒・フェライト混合MEAの仕様

	燃料電極(アノード)	酸素電極(カソード)	高分子電解質膜
電極面積	25cm ² (5cm×5cm)	25cm ² (5cm×5cm)	Nafion 117
触媒層構成	白金/カーボン	白金/カーボン + フェライト	
触媒：フェライト質量比	—	9：21 (体積比3：2)	
白金触媒量	0.5 mg/cm ²	0.5 mg/cm ²	

【0019】燃料電池の性能に対する磁場の効果を評価するに際しては、パルス磁場をかけて磁石源微粒子を磁化した場合及び、磁化しない場合について比較検討した。磁化MEA21または無磁化MEA21を組み込んだ単セルユニットの燃料電極に加湿純水素ガスを流し、酸素電極には同様に加湿した酸素21%、窒素79%の混合ガスを流し、電子負荷装置によって所定値の電流負荷を加えながらセル電圧を測定した。発生電流値に対応する計算上の水素量と酸素量に対してセル内に送り込んだガス流量から水素と酸素の利用効率を設定した。測定条件は、セル温度80℃、加湿器水温75℃(水素、空気とも)、水素利用率70%、酸素利用率40%を基準条件とし、加湿開始後8時間目における電流密度-電圧の関係を調べた。図10に、磁石源微粒子を磁化した場合(実線と○)及び、磁化しない場合(破線と◆)の発電特性を示す。磁化を行ったMEAは行わないものに比べ

高いセル電圧が発生することが確認された。また電流密度300mA/cm²において酸素利用率を10%から90%の間で変化させ、酸素補給が十分な場合と不十分な場合において磁化の有無がセル電圧に与える影響を調べた。結果を図11に示す。酸素利用率が高い領域、すなわち酸素供給量が十分でない領域において、磁化を行ったMEA(実線と○)は磁化を行わないもの(破線と◆)に比べて優位になることが顕著である。この結果から、磁石源微粒子を挿入した場合の効果が検証された。

【0020】実施例6

磁石源微粒子としてNd-Fe-B系粒子(平均粒径200μm)を利用した。MEAの仕様を表2に示す。MEAの作成過程は実施例5と同じである。

【0021】

【表2】

表2 触媒・Nd-Fe-B混合電極MEAの仕様

	燃料電極(アノード)	酸素電極(カソード)	高分子電解質膜
電極面積	25cm ² (5cm×5cm)	25cm ² (5cm×5cm)	Nafion 117
触媒層構成	白金/カーボン	白金/カーボン + Nd-Fe-B	
触媒：Nd-Fe-B 質量比	—	9：28 (体積比3：2)	
白金触媒量	0.5 mg/cm ²	0.5 mg/cm ²	

【0022】Nd-Fe-B系粒子含有MEAの測定条件は、セル温度80℃、加湿器水温80℃(水素、空気とも)、水素利用率70%、酸素利用率40%を基準条件とし、加湿開始後8時間目における電流密度-電圧の関係を調べた。その結果、磁化を行ったMEA21は行わないものに比べて有意の差で高いセル電圧が発生することを確認した。また電流密度400mA/cm²において酸素利用率を10%から80%の間で変化させ、酸素補給が十分な場合と不十分な場合において磁化の有無がセル電圧に与える影響を調べた。その結果、酸素利用率が高い領域、すなわち酸素供給量が十分でない領域において、磁化を行ったMEA21は行わないものに比べて高いセル電圧が発生することが確認された。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、電池の酸素電極中に、強力な永久磁石粒子の表面近傍に触媒を配置した永久磁石材を、複数個分散、配置するという全く新しい発想に基づく酸素電極、およびその酸素電極を持つ燃料電池と燃料電池システムである。そして、酸素電極中における触媒近傍への酸素ガスの輸送を促進し、電解質や反応生成物である水を排除するので、さらに触媒反応を促進する。永久磁石はその表面を被覆されてい

るので、使用環境での永久磁石材の劣化が防がれ、高い酸素電極の使用寿命が長くなる。本発明では、永久磁石材を使用することで、特に低温型において触媒反応の効率を促進し、使用する白金触媒の量を削減することが可能である。このように酸素電極中に永久磁石材を配置すると、燃料電池システム全体としての性能を向上させ、燃料電池の実用化、特に低温型燃料電池の実用化に際して大きな課題となっている(イ)白金触媒などの触媒によるコスト高の点は、触媒の使用量を削減することが可能となり、(ロ)酸素電極中の酸素ガスの輸送の点は、その速度を大きく上げることにより、空気や酸素ガスを加圧する必要がなくなり、燃料電池や燃料電池発電システムの小型化及び簡素化ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般の燃料電池の原理に関する説明図である。

【図2】一般の燃料電池酸素電極内の模式説明図である。

【図3】(イ)は本発明の燃料電池酸素電極において使用する永久磁石材の一実施態様の模式説明図であり、(ロ)は磁場強度分布である。

【図4】(イ)は本発明の一実施態様としての、永久磁石材を、複数個分散配置した酸素電極の説明図、(ロ)

はその磁場強度分布である。

・【図5】態様1の永久磁石材を用いた酸素電極反応の説明図である。

【図6】(イ)は円柱型永久磁石2個を用いた永久磁石材の磁場強度分布を示す説明図

(ロ)は $y=0$ 、 2.5 、 5 mmにおける磁場強度分布である。

【図7】(イ)電解質中に溶存させた酸素ガスの白金上における酸素還元電流を溶液静止状態で測定したものである。電位走査速度は 10mV/S 。

(ロ)電解質中に溶存させた酸素ガスの白金担持カーボンペーパーにおける酸素還元電流を溶液静止状態で測定したものである。電位走査速度は 10mV/S 。

【図8】酸素電極内に組み込まれる永久磁石材システムを示す図である。

【図9】電解質膜と電極の接合体(MEA)の構成を示す図である。

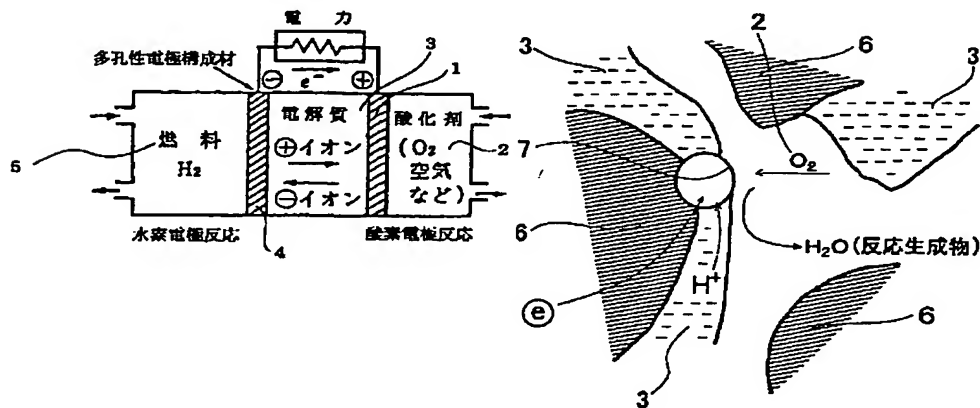
【図10】セル電圧と電流密度との関係を示す図である。

【図11】セル電圧と酸素利用率との関係を示す図である。

【符号の説明】

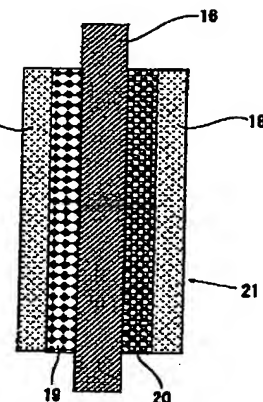
- 1 酸素電極
- 2 酸化剤
- 3 電解質
- 4 水素電極
- 5 水素ガス
- 6 カーボン粒子
- 7 触媒
- 8 永久磁石材
- 9 永久磁石粒子
- 10 物質
- 11 触媒
- 12 酸素電極
- 13 永久磁石
- 14 線材
- 15 永久磁石材システム
- 16 高分子電解質膜
- 17 燃料電極側拡散層
- 18 酸素電極側拡散層
- 19 燃料電極側触媒層
- 20 酸素電極側触媒層
- 21 MEA

【図1】



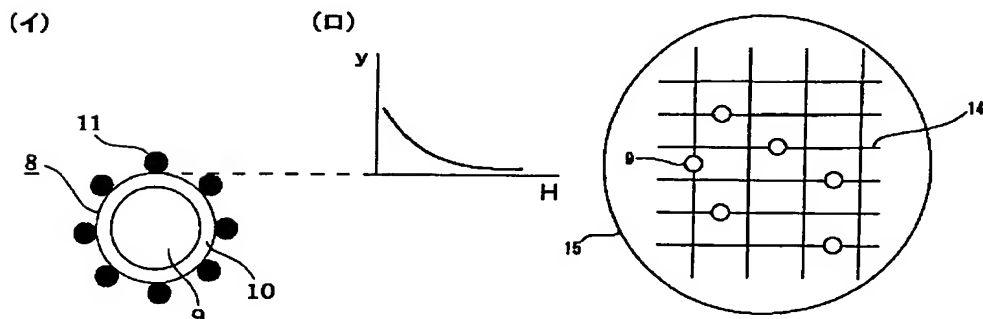
【図2】

【図9】

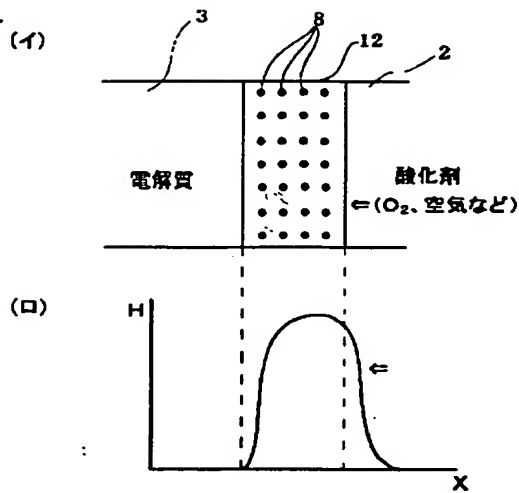


【図3】

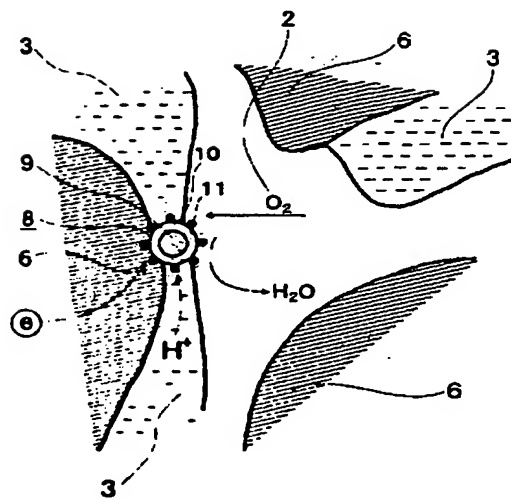
【図8】



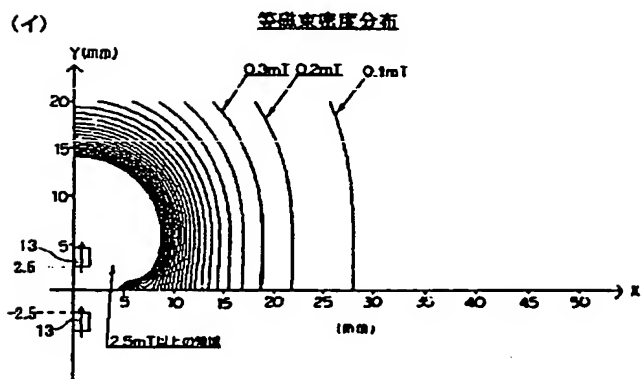
【図4】



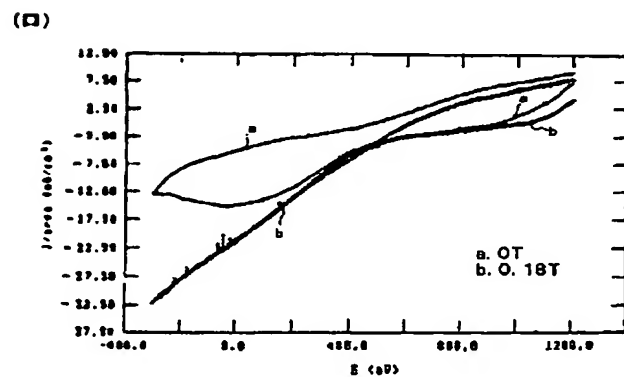
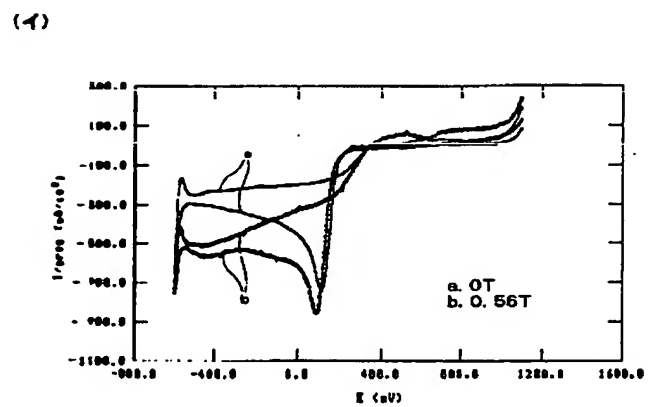
【図5】



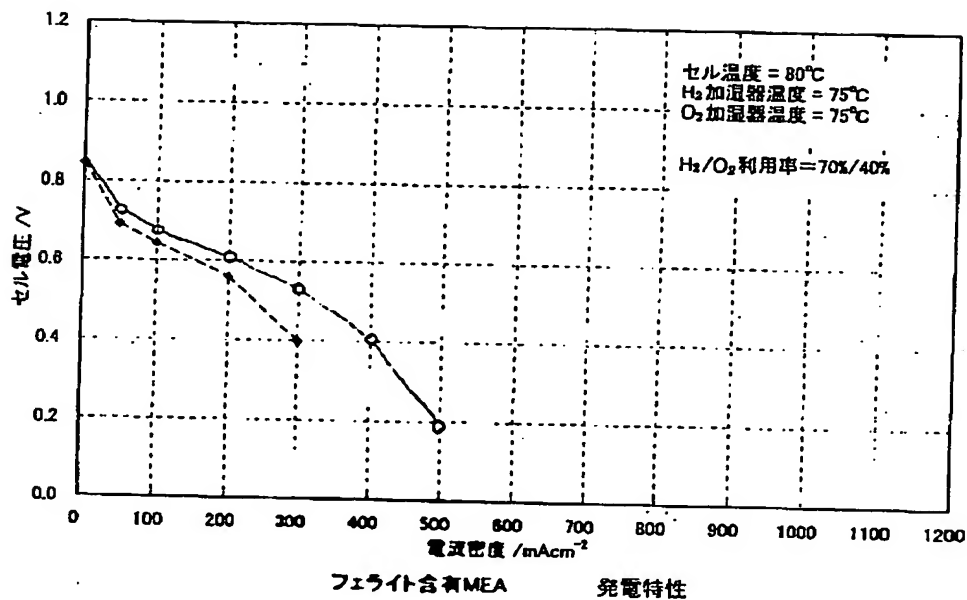
【図6】



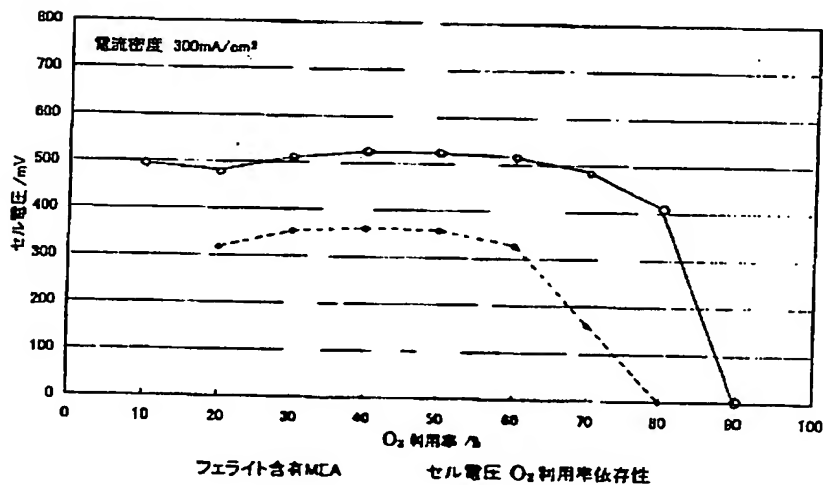
【図7】



【図10】



【411】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマート (参考)

// H O 1 M 8/10

H O 1 M 8/10

(72) 発明者 岡田 達弘

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

F ターム (参考) 5H018 AA06 AS03 BB03 BB08 BB12
CC06 EE02 EE03 EE05 EE10
EE16 EE18
5H026 AA06 BB04 BB08 CX05 EE05
EE08

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fuel cell system characterized by having distributed and arranged two or more permanent magnet material, and forming a cell into an oxygen electrode.

[Claim 2] The fuel cell characterized by having distributed and arranged two or more permanent magnet material in an oxygen electrode.

[Claim 3] The oxygen electrode for fuel cells characterized by having distributed and arranged two or more permanent magnet material in an electrode.

[Claim 4] The oxygen electrode characterized by permanent magnet material being chemically stable in the front face of a permanent magnet, covering by the matter which lets line of magnetic force pass, and supporting a catalyst, a carbon particle, etc. on the front face in any 1 term of claims 1-3.

[Claim 5] The oxygen electrode characterized by covering with the mixture containing the matter with which permanent magnet material is chemically stable in the front face of a permanent magnet with the matter, and lets line of magnetic force pass in any 1 term of claims 1-3, a catalyst, and a carbon particle.

[Claim 6] An oxygen electrode given in any 1 term of claims 1-3 characterized by distributing a permanent magnet particle, two or more catalyst particles, a carbon particle, etc. which were covered by the matter which is chemically stable in two or more front faces, and lets line of magnetic force pass, and coming to arrange.

[Claim 7] An oxygen electrode given in any 1 term of claims 1-6 characterized by making uniform the direction of magnetization of the permanent magnet distributed and arranged in an oxygen electrode.

[Claim 8] The manufacture approach of an oxygen electrode given in any 1 term of claims 1-7 characterized by incorporating and fixing in an oxygen electrode, and distributing and arranging two or more permanent magnet material after fixing a permanent magnet particle to the wire rod of a reticulated paramagnetism or a ferromagnetic material.

[Claim 9] The manufacture approach of an oxygen electrode given in any 1 term of claims 1-8 characterized by incorporating so that a non-magnetized permanent magnet particle may be distributed in an oxygen electrode, producing the cel of a fuel cell, being magnetized the whole cel, and distributing and arranging two or more permanent magnet material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the electrode used for it further about the fuel cell system and fuel cell which achieved the engine performance of the oxygen electrode of a fuel cell, or an air electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] Expectation is growing as a generation-of-electrical-energy system with it, and the further development and its wide range utilization of the technique are desired. [the very small effect which exerts a fuel cell generation of electrical energy on an environment, and] [clean] Drawing 1 is the principle Fig. of a general hydrogen oxygen fuel cell. Since the air electrode using air of a principle is the same as an oxygen electrode, this specification explains the vocabulary an "oxygen electrode" as a thing which also includes an air electrode and to mean. An oxygen electrode 1 consists of porous electronic conductors (porous plate), introduces the oxidizers 2, such as oxygen gas and air, from one side, and contacts the opposite side to an electrolyte 3. At this time, oxygen gas diffuses the inside of a porous plate to an electrolyte side, and contacts in a certain location in the electrolyte which has similarly sunk in, and a porous plate. On the other hand, the hydrogen electrode 4 of a fuel cell was formed from the porous component, the hydrogen gas 5 as a fuel was introduced into one of the hydrogen-electrode 4 side, and the another side side of a hydrogen electrode is in contact with the electrolyte 3. Hydrogen gas 5 penetrates a hydrogen electrode 4, serves as a hydrogen ion, and is diffused in an electrolyte. Drawing 2 is the extension mimetic diagram of the oxygen electrode reaction by the catalyst in an oxygen electrode. In this case, in the porous electrode component top 6, for example, a carbon particle, which is an electronic conductor, the reaction in which the following oxygen gas participates advances according to a catalyst 7 in the location where an electrolyte 3 and an oxidizer (oxygen gas) 2 live together.

Formula (1)

In the case of an acid electrolyte: $2H^{++} + 1/2O_2 + 2e^{-} \rightarrow H_2O$ (b)

In the case of an alkaline electrolyte: $1/2O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$ (b)

[0003] In this reaction, it is the following two points that it has been a serious failure on the occasion of utilization of a fuel cell, especially utilization of the fuel cell of a low temperature form.

(b) the reduction reaction of the oxygen in an oxygen electrode although the porosity sintering object of carbon systems, such as activated carbon and graphite, etc. is used as an oxygen electrode -- since the reaction rate of [a formula (1)] [it is hereafter called an oxygen electrode reaction] is slow, if this electrode reaction is not promoted using the catalyst of platinum etc., a property good as an oxygen electrode is not acquired. However, since a platinum catalyst is expensive, the cost of a fuel cell should surely become high.

(b) the water whose oxygen gas is an aforementioned electrode component and an aforementioned reactant living thing -- ** -- the rate diffused to an electrolyte side later on and the rate dissolved and diffused in an electrolyte are small. Therefore, in order to gather the transportation rate of oxygen gas, it is necessary to pressurize air and oxygen gas, equipment becomes intricately and large, and actuation is not simple, either.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such a situation, this invention advances

efficiently also with a small amount of [the oxygen electrode reaction of a fuel cell] catalyst, and it is necessary to pressurize neither oxygen gas nor air and, and it aims at offering the oxygen electrode used for a compact and cheap fuel cell system, a fuel cell, and it.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly about a means for this invention persons to promote the oxygen electrode reaction by the platinum catalyst, and to promote transportation of oxygen gas, oxygen gas and air air bubbles are drawn to a powerful magnet, It finds out that the catalytic reaction in which oxygen gas participates is promoted when magnetic field strength near the catalyst is strengthened. Fix a direct catalyst to the front face of powerful permanent magnet particles, such as a neodymium-iron-boron system, a samarium-cobalt system, and a ferrite system, or When it was chemically stable in the permanent magnet particle, and more than one distributed and the thing which it covered [thing] by the matter which lets line of magnetic force pass, and made the catalyst adhere to the front face further had been arranged in the porous oxygen electrode, paying attention to it being possible to perform an oxygen electrode reaction efficiently, it came to make this invention. Namely, this invention distributes two or more permanent magnet material in (1) oxygen electrode. In the fuel cell system characterized by having arranged and forming a cell, and (2) oxygen electrodes In the fuel cell characterized by having distributed and arranged two or more permanent magnet material, and (3) electrodes The oxygen electrode for fuel cells characterized by having distributed and arranged two or more permanent magnet material, (4) In any 1 term of (1) - (3) term permanent magnet material the front face of a permanent magnet The oxygen electrode characterized by being chemically stable, covering by the matter which lets line of magnetic force pass, and supporting a catalyst, a carbon particle, etc. on the front face, (5) In any 1 term of (1) - (3) term permanent magnet material the front face of a permanent magnet The oxygen electrode characterized by covering with the mixture containing the matter, catalyst, and carbon particle which are chemically stable and let line of magnetic force pass, (6) The permanent magnet particle covered by the matter which is chemically stable in two or more front faces, and lets line of magnetic force pass, An oxygen electrode given in any 1 term of (1) - (3) term characterized by distributing two or more catalyst particles, carbon particles, etc., and coming to arrange, (7) An oxygen electrode given in any 1 term of (1) - (6) term characterized by making uniform the direction of magnetization of the permanent magnet distributed and arranged in an oxygen electrode, (8) after fixing a permanent magnet particle to the wire rod of a reticulated paramagnetism or a ferromagnetic material The manufacture approach of an oxygen electrode given in any 1 term of (1) - (7) term characterized by incorporating and fixing in an oxygen electrode, and distributing and arranging two or more permanent magnet material, And any 1 term of (1) - (8) term characterized by incorporating so that non-magnetized (9) permanent magnet particles may be distributed in an oxygen electrode, producing the cel of a fuel cell, being magnetized the whole cel, and distributing and arranging two or more permanent magnet material is provided with the manufacture approach of the oxygen electrode a publication.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The desirable mode of the permanent magnet material arranged in the oxygen electrode of this invention comes to have the covering phase which covers a permanent magnet if needed in a permanent magnet and a catalyst, and a list, and holds a catalyst. Drawing 3 (b) is an explanatory view of one desirable embodiment of the permanent magnet material 8 used for this invention. It is the example which the front face of the permanent magnet particle 9 was chemically covered [example] by the stable matter 10, and made the front face support the catalysts 11, such as a platinum particle. In this invention, steep "gradient magnetic field" occurs near the permanent magnet material. The magnetic field where, as for the "gradient magnetic field" generated by the permanent magnet material of this invention, distribution of magnetic field strength (H) has the relation in which it decreases as it separates from permanent magnet material is said. The magnetic-field-strength distribution near [this] the permanent magnet material is shown in drawing 3 (b). y is the distance from permanent magnet particle 9 front face in this drawing. Near the interface of the catalyst 11 which exists in the front face of the permanent magnet material 8, a steep gradient magnetic field can be generated especially. Especially as an ingredient of a permanent magnet, although it does not restrict, a samarium cobalt magnet besides a neodymium-iron-boron

magnet, a ferrite magnet, etc. can specifically be mentioned. Although based also on the magnetism of the permanent magnet particle 9, size, and a configuration, a "field gradient" (dH/dy) can generate the magnetic field of 0.1 or more T/cm.

[0007] In this invention, in the environment of electrode reaction, when stable, the permanent magnet to be used makes a catalyst adhere directly on the surface of a permanent magnet, and can consider as the permanent magnet material of this invention. Moreover, when the permanent magnet itself tends to change chemically by the operating environment, it is desirable to cover a permanent magnet front face and to protect line of magnetic force by the stable matter, through and chemically. As for the matter 10 which covers a magnet front face and is protected, plastics, the ceramics and glass, a polymer and an inorganic compound, carbon, graphite, etc. are mentioned. As for these, it is desirable that it is electrical conductivity. Although the thickness of an enveloping layer is also set up suitably, the gradient magnetic field where the one as much as possible where an enveloping layer is thinner is steep is obtained, and it may be 0.001-0.1mm preferably. Although the size of the permanent magnet particle 9 is also set up suitably, it is 0.01-0.1mm still more preferably 0.001-1mm preferably. The first mode of the permanent magnet material 8 used for this invention makes a catalyst adhere and fix to an enveloping layer front face, after forming the above-mentioned enveloping layer in the permanent magnet particle front face shown in above-mentioned drawing 3. Although the second embodiment of the permanent magnet material 8 used for this invention is not illustrated, it covers a magnet front face with the enveloping layer morphogenetic substance which mixed the catalyst, and holds a catalyst on a permanent magnet material front face (protection). A stable coat layer is made to form in a permanent magnet particle front face chemically as still more nearly another gestalt. In this case, a catalyst is arranged independently [the permanent magnet material 8] in that near.

[0008] In this invention, these permanent magnet material 8 is distributed in the oxygen electrode of a fuel cell, for example, a porous carbon particle. Drawing 4 (b) is the explanatory view which distributed permanent magnet material in the oxygen electrode 12. as for the direction of magnetization of the magnet particle of the permanent magnet material 8 of these each, it is desirable that it is uniform as the whole electrode in consideration of the interaction between magnets etc. What is necessary is to just be magnetized in an electromagnet etc., after manufacturing magnet material using a non-magnetized permanent magnet particle and distributing in electrode material, in order to make the direction of these magnetization uniform. The direction of magnetization is parallel to the line which ties the electrode of positive/negative with the explanatory view of drawing 1, or although it chooses the inclination direction, a perpendicular direction, etc. suitably, it is desirable. [of a rather parallel direction]

[0009] Next, the behavior of the oxygen under such gradient magnetic field generating is explained. In the oxygen electrode of a fuel cell, as shown in drawing 1, oxygen gas moves in the inside of a porous electrode component, and it contacts in the field in which the electrolyte and electrode component to which it came from the opposite side, and a catalyst live together, and a reaction advances. Although, as for the gestalt at the time of transportation of oxygen gas, the minute air bubbles in a gas lump, water, or an electrolyte, water, molecule-like **** to the inside of an electrolyte, etc. are considered, the amount of molecule-like dissolved oxygen in an electrolyte is a minute amount very much with number mM extent. Magnetic field strength becomes strong near the front face of the permanent magnet material in which a magnetic field strong as a whole exists in the neighborhood where two or more permanent magnet material exists as shown in drawing 4 (b), and especially a catalyst exists within an electrode. In this case, magnetic force occurs under the gradient magnetic field where magnetic field strength changes with position coordinates. The magnetic force (F) which acts on the matter is expressed with the product of per unit volume, bulk susceptibility (χ), magnetic field strength (H), and a field gradient (a chemistry great dictionary, four volumes, 167 pages, KYORITSU SHUPPAN (Showa 44)).

$F = \mu_0 \chi H (dH/dX) = (\chi/\mu_0) B (dB/dX)$ Formula (2)

Here, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m and flux density (B) are $B = \mu_0 H$. Although the unit of magnetic field strength (H) is A/m and the unit of flux density (B) is T strictly in SI unit, the unit T of flux density is used by this invention so that it may usually be used.

[0010] The oxygen gas which participates in an oxygen electrode reaction is a paramagnetism, and

the bulk susceptibility has the property drawn to a magnet by the strong force greatly ($+1.9 \times 10^{-6}$) by forward. In this invention, as an arrow head shows by drawing 4, oxygen gas and air move to the interior of the direction which magnetic field strength increases by the magnetic attraction of a formula (2), i.e., an electrode, and can be drawn near the catalyst from which a magnetic field serves as the strongest within an electrode further. Moreover, when oxygen gas exists as air bubbles in an electrolyte, a magnetic buoyancy expressed with a degree type acts on air bubbles.

$F = \mu_0(\chi_2 - \chi_1) H(dH/dX) V$ Formula (3)

$= \{(\chi_2 - \chi_1) / \mu_0\} B(dB/dX) V$ -- here, V is the volume of air bubbles.

[0011] If it estimates that the bulk susceptibility χ_1 of the bulk susceptibility χ_2 ($+1.9 \times 10^{-6}$) of oxygen gas, water, and an electrolyte is equivalent to pure water, a magnetic buoyancy will act in the direction of an arrow head by drawing 4 so that it may be drawn by air bubbles to a magnetic field by -9.0×10^{-6} . Furthermore, air bubbles can be drawn near [where a magnetic field serves as the strongest] the catalyst. When the value of gradient magnetic field $\mu_0 H(dH/dX) = B(dB/dX)$ near the permanent magnet is 31 T/m , a magnetic buoyancy which acts on oxygen gas is estimated to be 269 N/m^3 from a formula (3). Thus, since the rate dissolved in the rate and water which also promote transportation to the catalyst interface of oxygen gas or oxygen gas air bubbles with magnetic force, and oxygen gas diffuses to an electrolyte side in the present condition, or an electrolyte is small when permanent magnet material is arranged in an oxygen electrode, in order to gather the transportation rate of oxygen gas, it leads to solution of the trouble that it is necessary to pressurize air and oxygen gas. Drawing 5 R> 5 is the partial explanatory view of the desirable example which distributed permanent magnet material [like] the first voice. A different point from the conventional example of drawing 2 is having arranged permanent magnet material or a permanent magnet particle. The electrode component consists of electric good conductors the same with a conventional method, and porous, and the matter and resultant which participate in the oxygen electrode reaction of a formula (1) can move in the inside of it. The porous oxygen electrode itself which should distribute the permanent magnet material of this invention and should be arranged is well-known, and it can perform the creating method to a well-known porous electrode according to the conventional method which distributes a catalyst etc. although especially the content of the permanent magnet material in this oxygen electrode is not what is restricted -- desirable -- one to 80 mass % -- it is ten to 75 mass % more preferably. In this oxygen electrode, although the distributed permanent magnet material may be distributed and arranged how in a porosity component, it is desirable to make it expose a part of permanent magnet material to the wall of the pore of the porosity section.

[0012]

[Example] The example of this invention is further explained to a detail with reference to a drawing below.

As shown in example 1 drawing 4 (b), two or more permanent magnet material 8 was distributed in the oxygen electrode 12. The thing (desirable combination is the mean particle diameter of 50 micrometers of a permanent magnet particle, the mean particle diameter of 60 micrometers of permanent magnet material, and 10mg of support catalyst platinum particles and permanent magnet material 1g) of the mode shown in the drawing 3 (**) as permanent magnet material is used. The content of permanent magnet material is made into 30 mass % among the oxygen electrode of drawing 4 (b). Since the magnetic-field-strength distribution such near the minute permanent magnet particle was difficult direct measurement, numerical calculation was performed about the following model. The drawing 6 (**) is as a result of [of magnetic-field-strength distribution in case two cylinder-like permanent magnets 13 ($\phi 2 \times 2 \text{ mm}$) separate 5mm and exist] count. The direction of magnetization is each shaft orientation, and an arrow head shows it by a diagram. The white part near the magnet is the field of 2.5 or more mTs. $y = 0$ and the magnetic-field-strength distribution in 2.5 or 5mm are shown in drawing 6 (b). In the case of $y = 2.5 \text{ mm}$, $\chi < 1 \text{ mm}$ does not have a count result for a permanent magnet. These show that the steep gradient magnetic field has occurred near the permanent magnet particle. Magnetic field strength increases rapidly near the permanent magnet, the gradient magnetic field whose value of $\mu_0 H(dH/dX)$ is 31 T/m occurs, and the magnetic attraction which acts on oxygen gas estimates it as 47 N/m^3 from a formula (2). Thus, when the direction of magnetization of a magnet particle is fixed, it is clear that magnetic field strength

increases by the interaction. In the field in which two or more permanent magnet material as shown in drawing 4 exists, it turns out that magnetic field strength increases near [where a magnetic field strong as a whole exists, and especially a catalyst exists] the front face of permanent magnet material.

[0013] The aforementioned example using a thing [like] is shown in example 2 drawing 5 the first voice as permanent magnet material. Drawing 5 is a ** type explanatory view at the time of using permanent magnet material for the oxygen electrode reaction in an oxygen electrode. The oxygen gas which participates in an oxygen electrode reaction is a paramagnetism, and the bulk susceptibility has the property drawn to a magnet by the strong force greatly ($+1.9 \times 10^{-6}$) by forward. On the other hand, the water which is a resultant is diamagnetism and ****s the bulk susceptibility to a magnet for negative. This drawing is an explanatory view about the function of permanent magnet material 1 individual at the time of distributing the permanent magnet material equivalent to about 15 mass % of an electrode in an electrode. Magnetic field strength increased as the catalyst interface was approached so that clearly [the explanatory view of drawing 3 and drawing 6], and the steep gradient magnetic field existed. Therefore, oxygen gas is drawn to a catalyst interface with magnetic force, the water of a resultant is eliminated on the contrary, and the oxygen electrode reaction on a catalyst advances efficiently by the matter transportation by magnetic force. Under ordinary temperature, the mass transfer which participates in an oxygen electrode reaction in this way can be controlled by magnetic force, and can be promoted.

[0014] In order to simulate the oxygen electrode in the fuel cell system of example 3 drawing 1 , the effectiveness of a magnetic field over the oxygen electrode reaction on the smooth platinum of saturation dissolved ***** oxygen gas, i.e., the reaction of $4H^{+} + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$, was examined in 0.1-N sulfuric-acid solution. In this experiment, a platinum film is installed on the permanent magnet of 0.56T, and is under a steep gradient magnetic field. The result was shown in drawing 7 (b). The current density to which an axis of ordinate flows to platinum by the reaction, and an axis of abscissa show the potential (they are criteria about silver and a silver chloride reference electrode) which is the driving force of a reaction. In the curve of drawing, although the current based on reduction of oxygen is seen at a lower left side, the magnitude is increasing by impression of 0.56T magnetic field (in the minus direction), and the facilitatory effect of an oxygen electrode reaction has shown up. Although it must take into consideration that the force which draws near to a platinum electrode the oxygen which the dissolved concentration of the oxygen in 0.1-N sulfuric-acid solution is only 1.5 mM(s), and moreover dissolved in the shape of a molecule at the temperature of 25 degrees C is small, a still big facilitatory effect is seen. The bigger facilitatory effect than the measurement result in a condition while supplying into 0.1-N sulfuric-acid solution especially by measurement ((**) of drawing 7) in the condition of having stopped supply of oxygen gas was seen. Where supply of oxygen gas is stopped, since this is in a condition without supply by the convection current of a solution, it is regarded as the effectiveness of a magnetic field having shown up more notably. In a fuel cell, oxygen is supplied in the state of gas, and being accelerated further can predict easily the effectiveness that oxygen gas can draw near to a platinum catalyst particle the platinum catalyst used in this experiment by the magnetic field since the thickness of a wrap electrolyte layer becomes a film 1 micrometer or less rather than it can set to this experiment.

[0015] Next, in the tabular porosity electrode which fixed the platinum support carbon used for an actual fuel cell instead of smooth platinum as an electrode, the effectiveness of a magnetic field over an oxygen electrode reaction in 0.1-N sulfuric-acid solution was examined. The electrode was installed on the permanent magnet of 0.18T. The used electrode is platinum support carbon paper (Electro Chem 2 0.25mm in shrine and amount thickness of 1mg/cm of 20 mass %Pt/C VulcanXC-72 platinum support), and covered the Nafion electrolyte membrane of 1.3 mg/cm² to this. A result is shown in drawing 7 (b). When there is no magnetic field, to reduction current being insufficient the critical state from near the potential of 200mV more in supply of dissolved oxygen, under magnetic field existence, reduction current is increasing (falling in the minus direction), and the facilitatory effect of the oxygen electrode reaction by the magnetic field is seen.

[0016] In the desirable embodiment of example 4 this invention, as shown in drawing 4 (b), two or more permanent magnet material 8 is distributed in an oxygen electrode 12. As the example, the non-magnetized permanent magnet particle 9 is fixed to the wire rods 14 of a reticulated paramagnetism

as shown in drawing 8, or a ferromagnetic material (stainless steel 430 etc.) with the means of adhesives etc., and when still more nearly required, it is chemically stable in the surroundings and covers with the matter which lets the MAG pass. As for the carbon coating film etc., it is [the quality of a coating] desirable for electrical conductivity to be the high matter. Then, this permanent magnet material system 15 (it is an enlarged drawing a part and shown) is replaced with the permanent magnet material 8 of drawing 4, and it incorporates in an oxygen electrode 12 and is magnetized. Or the permanent magnet material system 15 can be incorporated in an oxygen electrode, and it can also be magnetized the whole cel after producing the cel of a fuel cell. Thus, when the whole permanent magnet material system 15 is magnetized, since the permanent magnet particle 9 is fixed to a wire rod 14 by the magnetic-attraction force, it becomes strong to vibration and the possibility of condensation decreases. Moreover, since a wire rod 14 is also magnetized, there is also the synergistic effect that the suction effectiveness of oxygen gas is amplified compared with the case where each permanent magnet material 8 exists independently. In this example, the permanent magnet particle 9 with a small particle size can be distributed equally, and there is also the advantage in which passage of the electrolytic solution is not barred. In this example, a catalyst particle is made to adhere to permanent magnet material system 15 front face, or is independently arranged to that near.

[0017] In the fuel cell system of example 5 drawing 1, the macromolecule mold fuel cell which distributed two or more permanent magnet material 8 in the oxygen electrode 1 was produced, and the effectiveness of a magnetic field over the engine performance of a fuel cell was examined in the single cel. The configuration of the zygote (henceforth "MEA") of an electrolyte membrane and an electrode is shown in drawing 9. MEA21 consists of the polyelectrolyte film 16, the fuel electrode side diffusion layer 17, the oxygen electrode side diffusion layer 18, a fuel electrode side catalyst bed 19, and an oxygen electrode side catalyst bed 20. The polyelectrolyte film 16 consists of Nafion 117 (trade name) which is all fluorine mold sulfonic acid system polymer electrolytes, the fuel electrode side diffusion layer 17 and the oxygen electrode side diffusion layer 18 consist of a porous carbon cross, the fuel electrode side catalyst bed 19 consists of platinum/carbon, and the oxygen electrode side catalyst bed 20 consists of platinum / a source particle of a carbon + magnet. Here, the source particle of a magnet means the particle used as a permanent magnet by being magnetized. As permanent magnet material 8 shown in drawing 3 (b), the ferrite was used as a source particle of a magnet, and polyimide covered that front face in this experiment. The oxygen electrode side catalyst bed 20 mixed the ferrite (particle size of 75 micrometers or less) with platinum/carbon, applied it on the carbon cross, and was fixed to the electrolyte membrane 16 with the hotpress. The specification of MEA21 is shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

表1 触媒・フェライト混合MEAの仕様

	燃料電極 (アノード)	酸素電極 (カソード)	高分子電解質膜
電極面積	25 cm ² (5 cm × 5 cm)	25 cm ² (5 cm × 5 cm)	Nafion 117
触媒層構成	白金/カーボン	白金/カーボン + フェライト	
触媒：フェライト質量比	—	9 : 21 (体積比 3 : 2)	
白金触媒量	0.5 mg/cm ²	0.5 mg/cm ²	

[0019] It faced evaluating the effectiveness of a magnetic field over the engine performance of a fuel cell, and comparison examination was carried out about the case where it is not magnetized when the source particle of a magnet is magnetized having applied the pulse magnetic field. The cel electrical potential difference was measured adding the current load of a predetermined value for the mixed gas of 21% of oxygen, and 79% of nitrogen which humidified humidification pure hydrogen gas like the sink and the oxygen electrode to the fuel electrode of the single cel unit incorporating magnetization MEA21 or no being magnetized [MEA21] with a sink and electronic load equipment. The utilization factor of hydrogen and oxygen was set up from the quantity of gas flow sent in in the cel to the amount of hydrogen and the amount of oxygen on the count corresponding to a generating current value. The Measuring condition made criteria conditions the cel temperature of 80 degrees C, the humidifier water temperature of 75 degrees C (hydrogen and air), 70% of

hydrogen utilization factors, and 40% of ratios of oxygen utilization, and investigated the relation of the current density-electrical potential difference in the 8th hour after humidification initiation. The generation-of-electrical-energy property when not being magnetized when the source particle of a magnet is magnetized to drawing 10 (a continuous line and O) (a broken line and \diamond) is shown. It was checked that a high cel electrical potential difference generates magnetized MEA compared with what is not performed. Moreover, in 2, the ratio of oxygen utilization was changed between 10% and 90%, and the current density of 300mA/cm, when oxygen supply was enough, and when inadequate, the effect to which the existence of magnetization gives a cel electrical potential difference was investigated. A result is shown in drawing 11. As for MEA (a continuous line and O) magnetized in the field where a ratio of oxygen utilization is high, i.e., the field whose oxygen supply is not enough, it is remarkable to become dominance compared with what is not magnetized (a broken line and \diamond). From this result, the effectiveness at the time of inserting the source particle of a magnet was verified.

[0020] The Nd-Fe-B system particle (mean particle diameter of 200 micrometers) was used as a source particle of example 6 magnet. The specification of MEA is shown in Table 2. The creation process of MEA is the same as an example 5.

[0021]

[Table 2]

表2 触媒・Nd-Fe-B混合電極MEAの仕様

	燃料電極 (アノード)	酸素電極 (カソード)	高分子電解質膜
電極面積	25 cm ² (5 cm × 5 cm)	25 cm ² (5 cm × 5 cm)	Nafion 117
触媒層構成	白金/カーボン	白金/カーボン + Nd-Fe-B	
触媒 : Nd-Fe-B 質量比	—	9 : 28 (体積比 3 : 2)	
白金触媒量	0.5 mg/cm ²	0.5 mg/cm ²	

[0022] The Measuring condition of the Nd-Fe-B system particle content MEA made criteria conditions the cel temperature of 80 degrees C, the humidifier water temperature of 80 degrees C (hydrogen and air), 70% of hydrogen utilization factors, and 40% of ratios of oxygen utilization, and investigated the relation of the current density-electrical potential difference in the 8th hour after humidification initiation. Consequently, it checked that a high cel electrical potential difference generated magnetized MEA21 with a significant difference compared with what is not performed. Moreover, in 2, the ratio of oxygen utilization was changed between 10% and 80%, and the current density of 400mA/cm, when oxygen supply was enough, and when inadequate, the effect to which the existence of magnetization gives a cel electrical potential difference was investigated. Consequently, it was checked that MEA21 magnetized in the field where a ratio of oxygen utilization is high, i.e., the field whose oxygen supply is not enough, generates a high cel electrical potential difference compared with what is not performed.

[0023]

[Effect of the Invention] As explained above, this inventions are the oxygen electrode based on the completely new way of thinking of more than one distributing and arranging the permanent magnet material which has arranged the catalyst near the front face of a powerful permanent magnet particle in the oxygen electrode of a cell and a fuel cell with the oxygen electrode, and a fuel cell system. And since transportation of oxygen gas near the catalyst in an oxygen electrode is promoted and the water which is an electrolyte and a resultant is eliminated, catalytic reaction is promoted further. Since the permanent magnet is having the front face covered, degradation of the permanent magnet material in an operating environment is prevented, as a result the use life of an oxygen electrode becomes long. It is possible to reduce the amount of the platinum catalyst which promotes and uses the effectiveness of catalytic reaction especially in a low temperature form by using permanent magnet material in this invention. Thus, if permanent magnet material is arranged in an oxygen electrode, the engine performance as the whole fuel cell system will be raised. The point of the cost quantity by catalysts, such as a (b) platinum catalyst which has been a big technical problem on the occasion of utilization of a fuel cell, especially utilization of a low temperature form fuel cell It becomes possible to reduce the amount of the catalyst used, and by gathering the rate greatly, it becomes unnecessary for the point of transportation of the oxygen gas in a (b) oxygen electrode to

pressurize air and oxygen gas, and it can do a miniaturization and simplification of a fuel cell or a fuel cell generation-of-electrical-energy system.

[Translation done.]

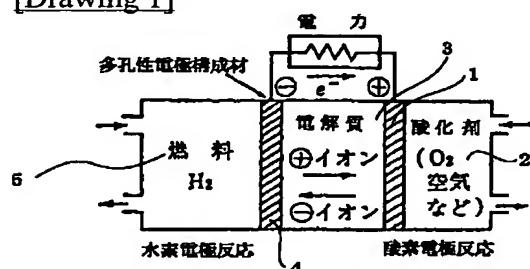
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

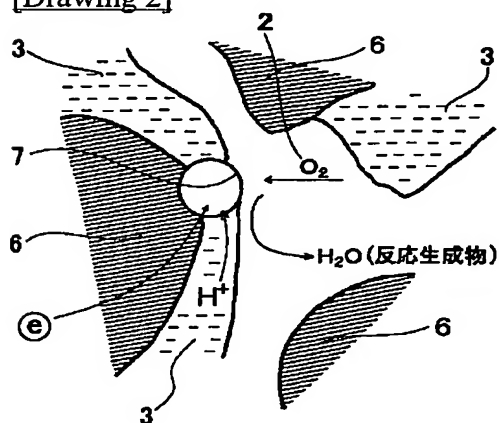
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

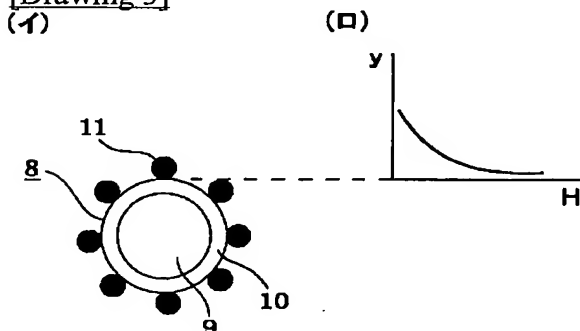
[Drawing 1]



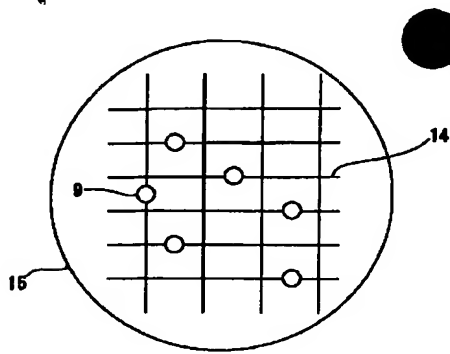
[Drawing 2]



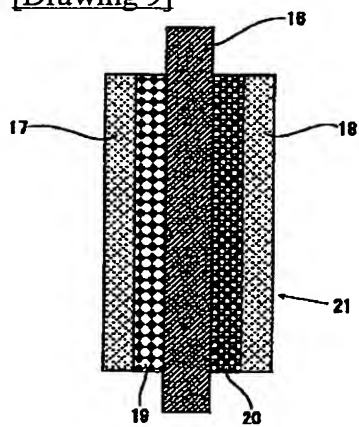
[Drawing 3]



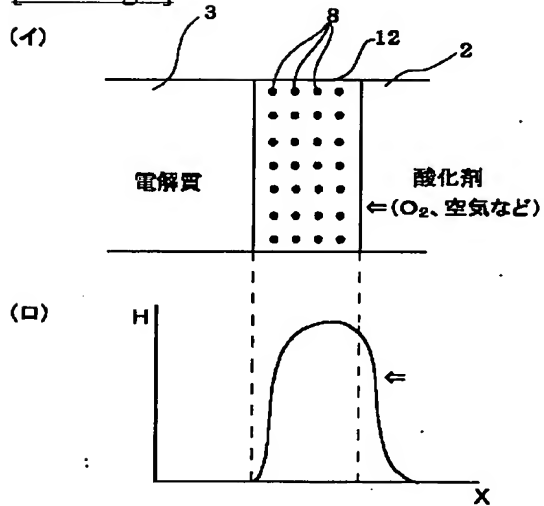
[Drawing 8]



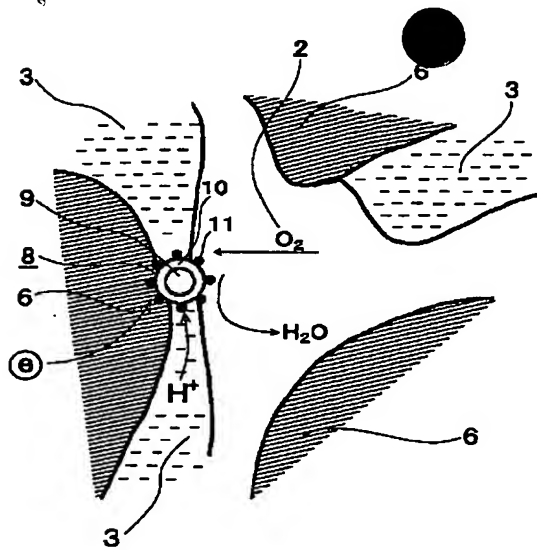
[Drawing 9]



[Drawing 4]



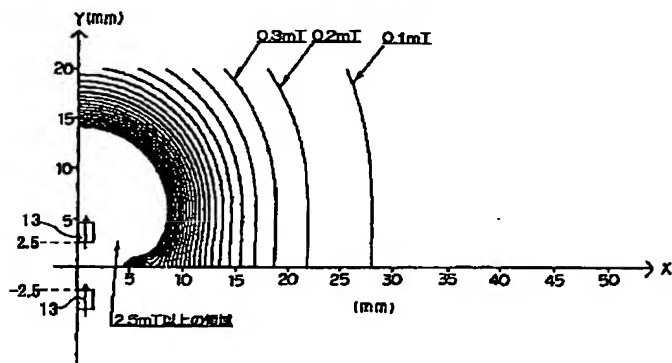
[Drawing 5]



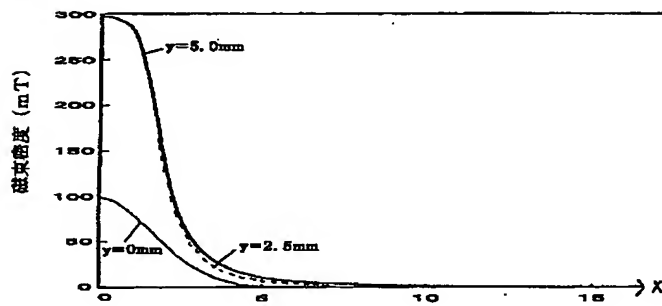
[Drawing 6]

(イ)

等磁束密度分布

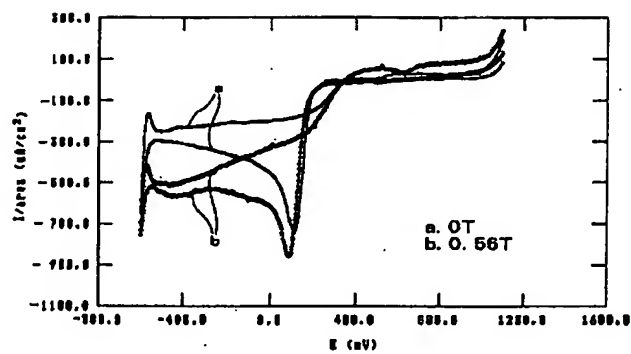


(ロ)

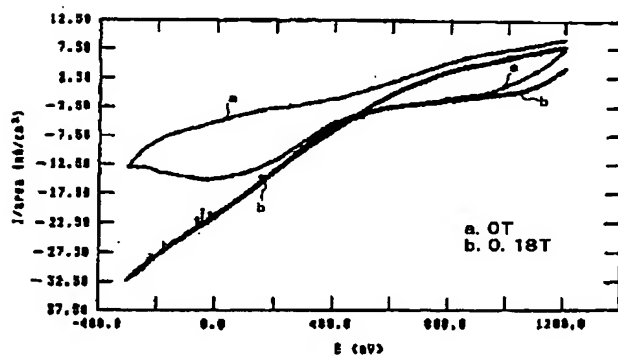


[Drawing 7]

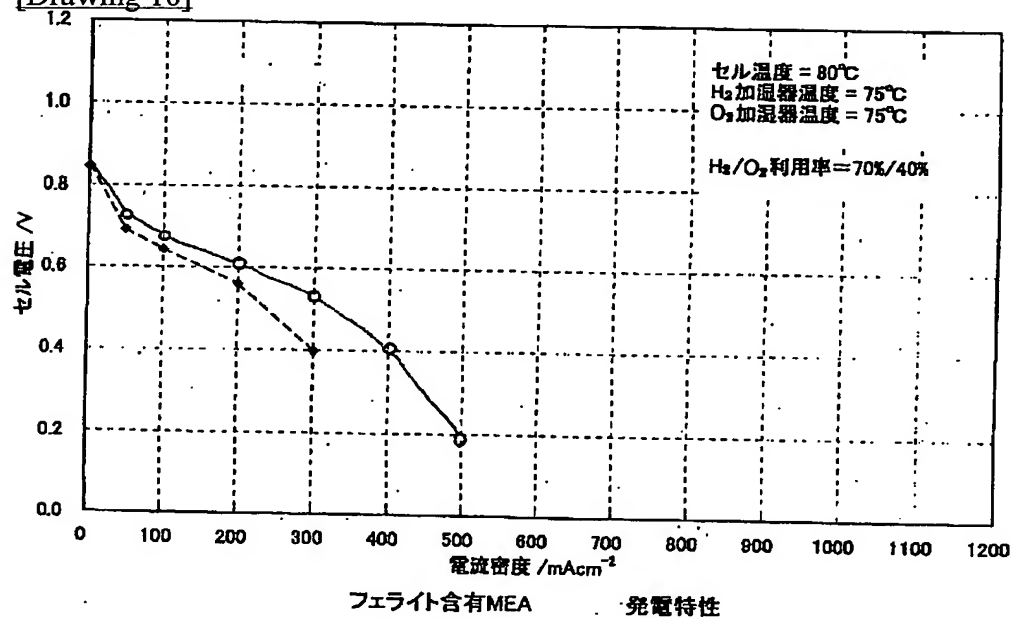
(イ)



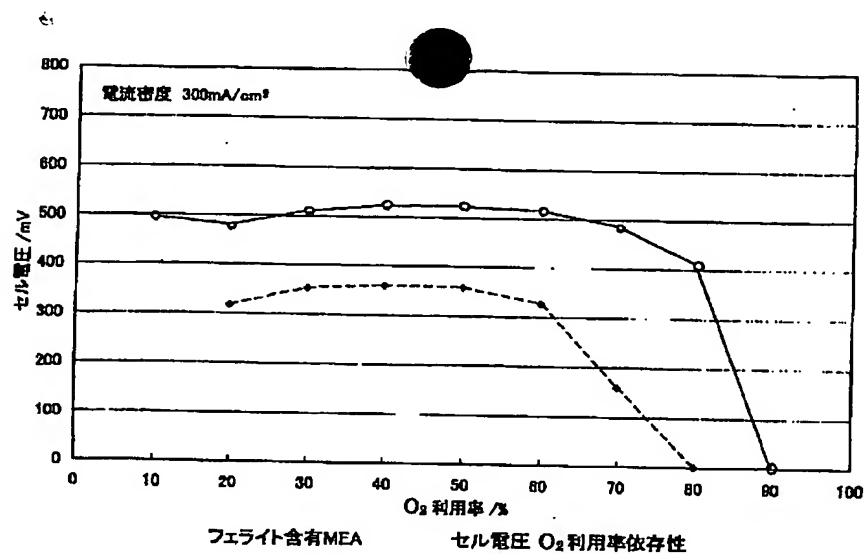
(ロ)



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.